

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: EUN-DUCK PARK, ET AL

For: METHOD FOR PREPARING POLYCARBONATE RESIN

)
)
)
)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

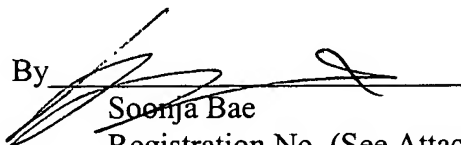
Applicant hereby claims the benefits of the filing date of October 1, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0059757 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicant's attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By



Soonja Bae
Registration No. (See Attached)
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
PTO Customer No. 23413
Telephone: (860) 286-2929
Facsimile: (860) 286-0115

Date: March 29, 2005

BEST AVAILABLE COPY

RDF PT12

#2



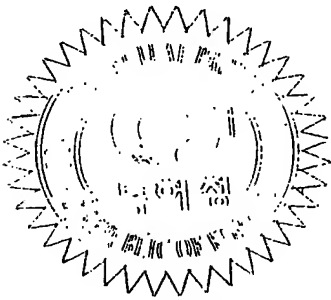
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0059757
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 10월 01일
Date of Application OCT 01, 2002

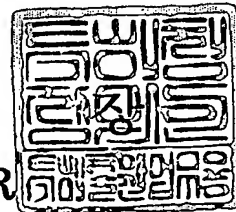
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2003 년 04 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002. 10. 01
【발명의 명칭】	폴리카보네이트 수지의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING OF POLYCARBONATE RESIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박은덕
【성명의 영문표기】	PARK, EUN DUCK
【주민등록번호】	710729-1804316
【우편번호】	405-732
【주소】	인천광역시 남동구 구월동 258 팬더아파트 4동 510호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우부곤
【성명의 영문표기】	WOO, BOO GON
【주민등록번호】	650525-1380714
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 8동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍미정
【성명의 영문표기】	HONG, MI JEUNG
【주민등록번호】	760402-2822615



020020059757

출력 일자: 2003/4/26

【우편번호】	305-804
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 140-9번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종훈
【성명의 영문표기】	KIM, JONG HUN
【주민등록번호】	721102-1231746
【우편번호】	305-752
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 8-2 송강청솔 아파트 101동 1507호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	25 면 25,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	14 항 557,000 원
【합계】	611,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것으로, 특히 질소 함유 유기 염기성 화합물, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물의 촉매 하에서 중합하여 용융중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하며, 용융중합과 고상중합 공정에서 우수한 촉매 활성을 유지하여 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 효율적으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

【색인어】

폴리카보네이트 수지, 중합촉매, 질소 함유 유기 염기성 화합물, 에스테르 교환반응, 고상중합, 디하이드록시 화합물, 탄산 디에스테르

**【명세서】****【발명의 명칭】**

폴리카보네이트 수지의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING OF POLYCARBONATE RESIN}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용융 중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하며, 용융중합과 고상중합 공정에서 우수한 촉매 활성을 유지하여 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 효율적으로 제조할 수 있는 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 폴리카보네이트 수지는 내충격성, 내열성, 투명도와 같은 우수한 기계적 성질로 인해 다양한 기계 부품, 광학 디스크, 자동차 부품, 및 기타 용도로 광범위하게 사용되고 있다.
- <3> 종래 폴리카보네이트는 비스페놀 A와 같은 비스페놀과 포스젠을 직접 반응시키는 계면축중합 방법, 또는 비스페놀 및 탄산 디에스테르(예를 들어 디페닐 카보네이트)를 에스테르교환시키는 용융중합 또는 고상중합 방법에 의해 제조하였다.
- <4> 상기 계면중축합 방법은 중합체를 용매에 용해시키면서 중합하기 때문에 고중합도의 방향족 폴리카보네이트를 제조하고자 할 때 용액 점도는 극도로 증가하며, 이에 따라 세정, 중화 등의 중합체의 정제에 많은 노력과 시간이 필요하다.

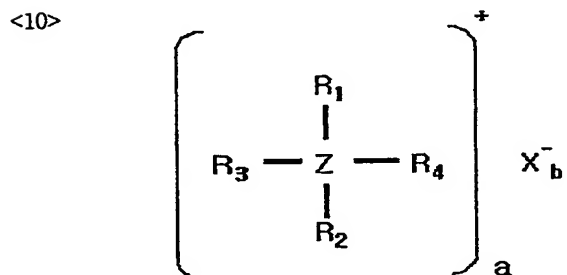
<5> 또한 상기 에스테르교환(용융) 방법은 계면축중합 방법보다 저렴하게 폴리카보네이트를 제조할 수 있다는 잇점을 가지며, 포스겐 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 독성 물질을 사용하지 않아 환경친화적이기 때문에 최근 수년간 특별히 주목받아 왔다.

<6> 상기 용융 방법에 의해 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 비스페놀 및 탄산 디에스테르를 특정 축매의 존재하에서 고온 감압 조건에서 반응시킨다.

<7> 현재 공지된 축매로는 금속화합물 축매계와 비금속화합물 축매계가 알려져 있다. 금속 화합물 축매계로는 미국특허 제 3,153,008호에 알칼리 혹은 알칼리 토금속의 하이드록사이드, 아세테이트, 알콕사이드, 카보네이트, 하이드라이드, 수산화물, 또는 산화물 등의 염화합물과 아연, 카드뮴, 티타늄, 또는 납 등의 전이금속이 포함된 유기금속화합물 등이 개시되어 있다. 또한 미국특허 제 4,330,664호에는 알루미늄 하이드라이드 또는 보로하이드라이드가 개시되어 있다.

<8> 또한 비금속화합물 축매계로는 미국특허 제 3,442,854호에 하기 화학식 I 로 표시되는 화합물이 개시되어 있다:

<9> [화학식 I]



<11> 상기 화학식 I 의 식에서,



- <12> R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로 탄화수소이고, Z 는 질소, 인, 또는 아르세늄이고, X 는 테트라 아릴boro하이드라이드, 브로마이드, 페놀레이트, 또는 다이아릴 포스페이트이다.
- <13> 이외에 비금속화합물 촉매계로 미국특허 제 5,168,112호는 일차, 이차, 또는 삼차 아민 화합물, 피리딘과 같은 질소를 포함한 방향족 화합물 유도체들, 미국특허 제 5,418,316호는 구아니딘과 이의 유도체들, 미국특허 제 5,618,906호는 포스파진 화합물, 미국특허 제 6,262,219호는 파이퍼리딘 또는 몰포린과 같은 질소가 포함된 환형 화합물에 대하여 개시하고 있다.
- <14> 상기와 같은 금속화합물 촉매계는 농도가 낮은 경우 반응성이 현저히 저하되고, 농도가 높은 경우 불규칙적으로 분지된 폴리카보네이트 수지를 형성하여 제품의 색도를 떨어뜨리고 최종 폴리카보네이트 수지에 잔존하여 제품의 안정성을 저하시키는 문제점이 있다. 또한 비금속화합물 촉매계는 저온에서의 반응성은 높으나, 금속화합물 촉매계와 비교하여 동일한 반응성을 보이기 위해서는 많은 양의 촉매가 필요하다는 문제점이 있으며, 또한 반응온도에서 촉매 자체가 분해되어 끓는점이 낮은 물질로 전환이 되어 고온 반응성이 저하된다는 문제점이 있다.
- <15> 따라서, 용융중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하며, 용융중합과 고상중합 공정에서 우수한 촉매 활성을 유지하여 효율적으로 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <16> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 용융중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하여 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 효율적으로 제조할 수 있는 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <17> 본 발명의 다른 목적은 에스테르 교환반응의 초기부터 말기까지 충분한 촉매 활성을 유지할 뿐만 아니라, 새로운 촉매의 투입 없이 고상중합을 진행시킬 수 있는 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 효율적으로 제조할 수 있는 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 있어서, 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물의 촉매 하에서 중합하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공한다.
- <19> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <20> 본 발명자들은 용융중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하며, 우수한 촉매 활성을 유지할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물을 단독, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물 혼합물인 중합 촉매 하에서 에스테르 교환반응하여 폴리카보네이트 수지를 제조한 결과, 용융중합

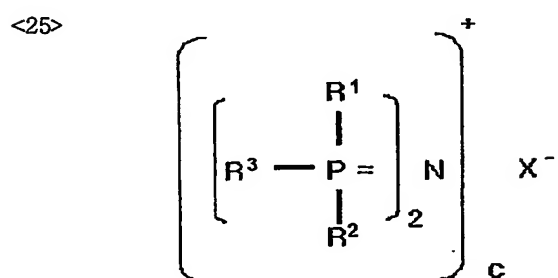
조건에서 안정하고 반응성이 우수할 뿐만 아니라, 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단 시간에 효율적으로 제조할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<21> 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 질소 함유 유기 염기성 화합물, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물의 축매 하에서 중합하는 방법으로 제조하는 것을 특징으로 한다.

<22> 본 발명은 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물 단독, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물을 포함하는 중합 축매 하에서 에스테르 교환반응시켜 제조되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공한다(제1방법).

<23> 본 발명에 사용되는 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염을 사용할 수 있다:

<24> [화학식 1]



<26> 상기 화학식 1의 식에서,

<27> R¹, R², 및 R³는 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 또는 사이클로헥실기인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 사이클로알킬



기; 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 또는 비페닐기인 치환기를 갖거나 갖지 않는 아릴기; 또는 벤질기인 치환기를 갖거나 갖지 않는 아릴알킬기이고, 이때 R^1 , R^2 , 및 R^3 중 어느 2개는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있으며,

<28> X는 할로젠 원자, 하이드록실기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, HCO_3 , CO_3 , 또는 BR^4_4 (여기서, R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 또는 알릴기인 탄화수소임)이고,

<29> c는 X가 CO_3 인 경우에는 2이고, X가 CO_3 가 아니면 1이다.

<30> 상기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염은 비스(트리메틸포스포라닐리덴)암모늄 하이드록사이드, 비스(트리에틸포스포라닐리덴)암모늄 하이드록사이드, 비스(트리프로필포스포라닐리덴)암모늄 하이드록사이드, 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 하이드록사이드, 비스(디메틸벤질포스포라닐리덴)암모늄 하이드록사이드 등의 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 또는 아릴알킬기를 갖는 포스포라닐리덴 암모늄 하이드록사이드; 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 보로하이드로라이드, 비스(트리메틸포스포라닐리덴)암모늄 보로하이드라이드, 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 테트라페닐보레이트, 또는 비스(트리메틸포스포라닐리덴)암모늄 테트라페닐보레이트 등의 염기성 암모늄염; 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트, 또는 비스(테트라페닐포스포라닐리덴)암모늄 카보네이트 등이다.

<31> 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물은 본 발명의 에스테르 교환반응의 출발 원료물질로 사용되는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-1} 내지 10^{-6} mol로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10^{-2} 내지 10^{-5} mol로 포함되는 것이며, 가장 바람직하



계는 10^{-3} 내지 10^{-4} mol 로 포함되는 것이다. 상기 함량이 10^{-6} mol 미만일 경우에는 반응초기에 촉매 활성을 충분히 발휘할 수 없으며, 10^{-1} mol을 초과할 경우에는 비용이 증가하여 비경제적이라는 문제점이 있다.

<32> 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물은 그 사용 총량이 본 발명의 에스테르 교환반응의 출발 원료물질로 사용되는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-1} 내지 10^{-8} mol로 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10^{-2} 내지 10^{-7} mol로 포함하는 것이며, 가장 바람직하게는 10^{-3} 내지 10^{-6} mol로 포함하는 것이다. 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 사용 총량이 10^{-8} mol 미만일 경우에는 촉매의 효과를 충분히 발휘할 수 없다는 문제점이 있으며, 10^{-1} mol을 초과할 경우에는 비용을 증가시키고, 최종 폴리카보네이트 수지의 내열성, 내가수분해성 등의 물리적 성질을 손상시킬 수 있다는 문제점이 있다.

<33> 본 발명에 사용되는 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 하이드록사이드, 카보네이트, 아세테이트, 알콕사이드, 또는 보로하이드로라이드 화합물을 사용하는 것이 좋다.

<34> 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물은 본 발명의 에스테르 교환반응의 출발 원료물질로 사용되는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-3} 내지 10^{-8} mol로 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-7} mol로 포함하는 것이며, 가장 바람직하게는 10^{-5} 내지 10^{-6} mol로 포함하는 것이다. 상기 함량이

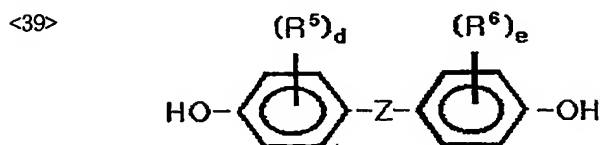
10^{-8} mol 미만일 경우에는 반응후기 단계에서 촉매 활성을 충분하게 발휘할 수 없으며, 10^{-3} mol을 초과할 경우에는 비용이 증가하여 비경제적이라는 문제점이 있다.

<35> 본 발명의 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질은 구체적으로 제한되지는 않으나, 통상적인 에스테르 교환반응에 의해 제조하기 위해 제공되는 임의의 다양한 출발 원료물질을 사용할 수 있다. 그 예로는 디하이드록시 화합물 및 탄산 디에스테르, 디하이드록시 화합물의 디에스테르 및 탄산 디에스테르, 디하이드록시 화합물의 이탄산 에스테르(자기축합반응), 디하이드록시 화합물의 일탄산 에스테르(자기 에스테르 교환반응) 등이 있다. 특히, 디하이드록시 화합물 및 탄산 디에스테르를 출발 원료물질로 사용하는 것이 바람직하다.

<36> 상기 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질로 사용가능한 디하이드록시 화합물은 방향족 디하이드록시 화합물 또는 지방족 디하이드록시 화합물을 사용하는 것이 좋다.

<37> 상기 방향족 디하이드록시 화합물로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다:

<38> [화학식 2]



<40> 상기 화학식 2의 식에서,

<41> R^5 , 및 R^6 는 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드 등의 할로젠 원자, 또는 메틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 2급-부틸기, 3급-부틸

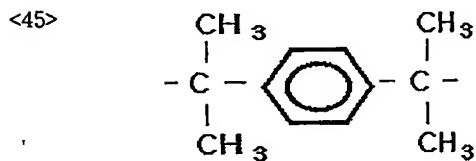


기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기 등의 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고,

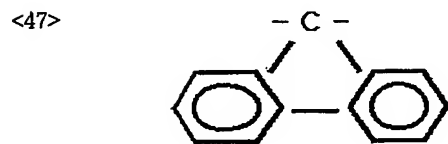
<42> d, 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

<43> Z는 단일 결합, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 8의 알킬리덴기, 탄소수 5 내지 15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 5 내지 15의 사이클로알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, 하기 화학식 3로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이다:

<44> [화학식 3]



<46> [화학식 4]



<48> 상기 화학식 2의 Z에서 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 8의 알킬리덴기로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 에틸리딘계, 또는 이소프로필리덴기 등이 있다. 또한 상기 탄소수 5 내지 15의 사이클로알킬렌기 또는 탄소수 5 내지 15의 사이클로알킬리덴기로는 사이클로펜틸기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸리덴기, 또는 사이클로헥실리덴기 등이 있다.



<49> 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 디하이드록시 화합물로는

비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)에탄, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)에탄, 1-페닐-1,1-비스(3-플루오로-4-하이드록시-3-메틸페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 2,2-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디플루오로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-1-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시-3급-부틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시-5-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)부탄, 1,1-비스(2-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-5-

메틸페닐)이소부탄, 1,1-비스(2-3급-아밀-4-하이드록시-5-메틸페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드로페닐)부탄, 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 1,1-비스(2-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)헵탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 또는 1,1-(4-하이드록시페닐)에탄 등의 비스(하이드록시아릴)알칸; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로펜탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3-사이클로헥실-4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 또는 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,5,5-트리메틸사이클로헥산 등의 비스(하이드록시아릴)사이클로알칸; 비스(4-하이드록시페닐)에테르, 또는 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)에테르 등의 비스(하이드록시아릴)에테르; 비스(4-하이드록시페닐)설파이드, 또는 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)설파이드 등의 비스(하이드록시아릴)설파이드; 비스(하이드록시페닐)설폭사이드, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)설폭사이드, 또는 비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)설폭사이드 등의 비스(하이드록시아릴)설폭사이드; 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)설폰, 또는 비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)설폰 등의 비스(하이드록시아릴)설폰; 또는 4,4'-디하이드록시페닐, 4,4'-디하이드록시-2,2'-디메틸비페닐, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디사이클로헥실비페닐, 또는 3,3-디플루오로-4,4'-디하이드록시비페닐 등의 디하이드록시비페닐을 사용할 수 있다.

<50> 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 이외의 방향족 디하이드록시 화합물은 디하이드록시벤젠, 할로젠, 또는 알킬치환된 디하이드록시벤젠을 포함하며, 그 예로는 레소르시놀, 3-메틸 레소르시놀, 3-에틸레소르시놀, 3-프로필레소르시놀, 3-부틸레소르시놀, 3-3

급-부틸레소르시놀, 3-페닐레소르시놀, 3-큐밀레소르시놀, 2,3,4,6-테트라플루오로레소르시놀, 2,3,4,6-테트라브로모레소르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 3-메틸하이드로퀴논, 3-에틸하이드로퀴논, 3-프로필하이드로퀴논, 3-부틸하이드로퀴논, 3-3급-부틸하이드로퀴논, 3-페닐하이드로퀴논, 3-큐밀하이드로퀴논, 2,5-디클로로하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라메틸하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라-3급-부틸하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라플루오로하이드로퀴논, 또는 2,3,5,6-테트라브로모하이드로퀴논 등이 있다.

<51> 상기 지방족 디하이드록시 화합물로는 부탄-1,4-디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 헥산-1,6-디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 옥타에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, N-메틸디에탄올아민, 사이클로헥산-1,3-디올, 사이클로헥산-1,4-디올, 1,4-디메틸올사이클로헥산, p-크실릴렌 글리콜, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 2가 알콜, 2가 페놀), 에틸렌 옥사이드의 부가생성물, 또는 프로필렌옥사이드의 부가생성물 등을 사용할 수 있다. 특히, 비스페놀 A 및 에틸렌 옥사이드의 부가생성물, 테트라클로로비스페놀 A 및 에틸렌 옥사이드의 부가생성물, 및 테트라클로로하이드로퀴논 및 에틸렌 옥사이드의 부가생성물을 사용하는 것이 바람직하다.

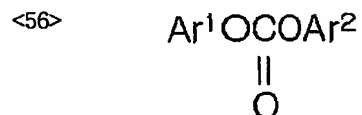
<52> 본 발명의 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질은 상기 디하이드록시 화합물을 사용하는 것이 좋으며, 특히 비스페놀 A를 사용하는 것이 바람직하다.

<53> 상기 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질로 사용가능한 탄산 디에스테르는 디아릴 화합물의 탄산염, 디알킬 화합물의 탄산염, 또는 알킬아릴 화합물의 탄산염 등을 사용할 수 있다.

<54> 상기 디아릴 화합물의 탄산염은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다:



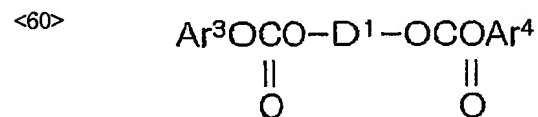
<55> [화학식 5]



<57> 상기 화학식 5의 식에서,

<58> Ar^1 , 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 아릴기이다.

<59> [화학식 6]



<61> 상기 화학식 5의 식에서,

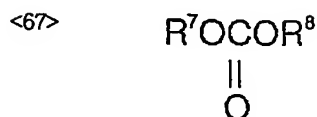
<62> Ar^3 , 및 Ar^4 는 각각 독립적으로 아릴기이고,

<63> D^1 은 상기 기재한 방향족 디하이드록시 화합물로부터 2개의 하이드록실기를 제거하여 수득된 잔기이다.

<64> 상기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 디아릴 화합물 탄산염으로는 디페닐 카보네이트, 디톨릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 비스(m-크레실)카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐)카보네이트, 또는 비스페놀 A-비스페놀 카보네이트 등을 사용할 수 있다.

<65> 상기 디알킬 화합물의 탄산염은 하기 화학식 7로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다:

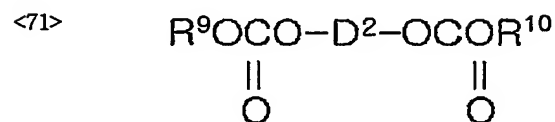
<66> [화학식 7]



<68> 상기 화학식 7의 식에서,

<69> R^7 , 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 7의 사이클로알킬기이다.

<70> [화학식 8]



<72> 상기 화학식 8의 식에서,

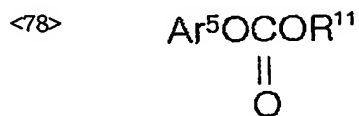
<73> R^9 , 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 7의 사이클로알킬기이고,

<74> D^2 는 상기 기재한 방향족 디하이드록시 화합물로부터 2개의 하이드록실기를 제거하여 수득된 잔기이다.

<75> 상기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 디알킬 화합물의 탄산염으로는 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디사이클로헥실 카보네이트, 또는 비스페놀 A-비스(메틸)카보네이트 등을 사용할 수 있다.

<76> 상기 알킬아릴 화합물의 탄산염은 하기 화학식 9로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다:

<77> [화학식 9]

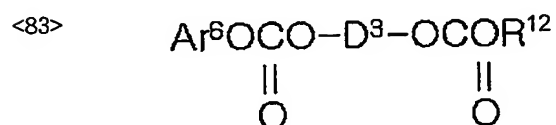


<79> 상기 화학식 9의 식에서,

<80> Ar^5 는 아릴기이고,

<81> R^{11} 은 탄소수 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 7의 사이클로알킬기이다.

<82> [화학식 10]



<84> 상기 화학식 10의 식에서,

<85> Ar^6 는 아릴기이고,

<86> R^{12} 는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 7의 사이클로알킬기이고,

<87> D^3 는 상기 기재한 방향족 디하이드록시 화합물로부터 2개의 하이드록실기를 제거하여 수득된 잔기이다.

<88> 상기 화학식 9 또는 화학식 10으로 표시되는 알킬아릴 화합물의 탄산염으로는 메틸 페닐 카보네이트, 에틸 페닐 카보네이트, 부틸 페닐 카보네이트, 사이클로헥실 페닐 카보네이트, 및 비스페놀 A-메틸페닐 카보네이트 등을 사용할 수 있다.

<89> 본 발명의 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질은 상기 탄산 디에스테르를 사용하는 것이 좋으며, 특히 디페닐 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

<90> 본 발명의 에스테르 교환반응에 사용가능한 출발 원료물질로는 상기 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르 이외에 비스페놀 A의 디아세트산 에스테르, 비스페놀 A의 디프로피온산 에스테르, 비스페놀 A의 디부티르산 에스테르, 또는 비스페놀 A의 디벤조산 에스테르 등의 디하이드록시 화합물의 디에스테르; 비스페놀 A의 비스메틸 카보네이트, 비스페놀 A의 비스에틸 카보네이트, 또는 비스페놀 A의 비스페놀 카보네이트 등의 디하이드록시 화합물의 이탄산 에스테르; 또는 비스페놀 A의 모노메틸 카보네이트, 비스페놀 A의 모노에틸 카보네이트, 비스페놀 A의 모노프로필 카보네이트, 또는 비스페놀 A의 모노페닐 카보네이트 등의 디하이드록시 화합물의 일탄산 에스테르 등이 있다.

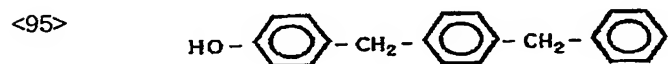
<91> 본 발명의 에스테르 교환반응의 출발 원료물질로 사용되는 상기 디하이드록시 화합물 및 탄산 디에스테르는 탄산 디에스테르/디하이드록시 화합물이 0.9 내지 1.5의 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.95 내지 1.20의 몰비로 포함되는 것이며, 가장 바람직하게는 0.98 내지 1.20의 몰비로 포함되는 것이다.

<92> 본 발명의 에스테르 교환반응을 통하여 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서 필요에 따라 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등의 첨가제를 추가로 사용할 수 있다.

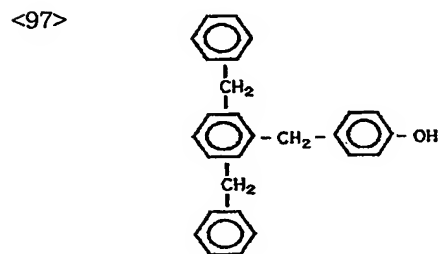
<93> 상기 말단정지제는 o-n-부틸페놀, m-n-부틸페놀, p-n-부틸페놀, o-이소부틸페놀, m-이소부틸페놀, p-이소부틸페놀, o-3급-부틸페놀, m-3급-부틸페놀, p-3급-부틸페놀, o-n-펜틸페놀, m-n-펜틸페놀, p-n-펜틸페놀, o-n-헥실페놀, m-n-헥실페놀, p-n-헥실페놀, o-사이클로헥실페놀, m-사이클로헥실페놀, p-사이클로헥실페놀, o-페닐페놀, m-페닐페놀, p-페닐페놀, o-n-노닐페놀, m-n-노닐페놀, p-n-노닐페놀, o-큐밀페놀, m-큐밀페놀, p-큐밀페놀, o-나프틸페놀, m-나프틸페놀, p-나프틸페놀, 2,6-디-3급-부틸페놀, 2,5-디-3급-부틸페놀, 2,4-디-3급-부틸페놀, 3,5-디-3급-부틸페놀, 3,5-디-큐밀페

놀, 3,5-디큐밀페놀, 하기 화학식 11로 표시되는 화합물, 하기 화학식 12로 표시되는 화합물, 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 14로 표시되는 화합물, 하기 화학식 15로 표시되는 화합물, 하기 화학식 16으로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 17 또는 화학식 18로 표시되는 크로만 유도체와 같은 1가 페놀 등을 사용할 수 있다:

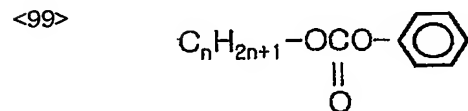
<94> [화학식 11]



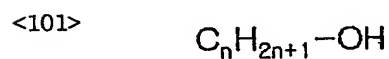
<96> [화학식 12]



<98> [화학식 13]



<100> [화학식 14]



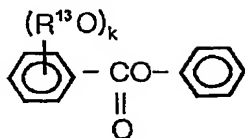
<102> 상기 화학식 13 및 화학식 14의 식에서,

<103> n은 7 내지 30의 정수이다.

<104> [화학식 15]



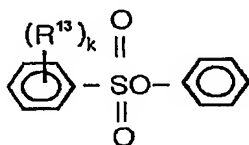
<105>



<106>

[화학식 16]

<107>



<108>

상기 화학식 15, 및 화학식 16의 식에서,

<109>

R13은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고,

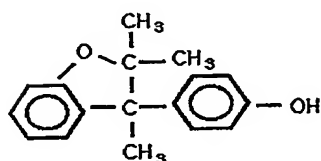
<110>

k는 1 내지 3의 정수이다.

<111>

[화학식 17]

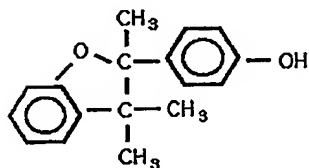
<112>



<113>

[화학식 18]

<114>



<115>

바람직하게는 p-3급-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-페닐페놀, 상기 화학식 13으로 표시되는 화합물, 상기 화학식 14로 표시되는 화합물, 상기 화학식 15로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 16으로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 좋다.

- 116> 상기 말단정지제는 본 발명의 에스테르 교환반응의 출발 원료물질로 사용되는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 0.05 내지 10 mol로 포함되는 것이 바람직하다.
- 117> 상기 말단정지제는 그 전부를 에스테르 교환반응에 미리 첨가하거나, 또는 일부는 미리 첨가하고 나머지는 반응 진행에 따라 첨가할 수 있다. 또한 경우에 따라 디하이드록시 화합물과 탄산 디에스테르의 에스테르 교환반응이 일부 진행된 후에 말단정지제를 전부 첨가할 수도 있다.
- 118> 상기 분지제는 폴로로글루신, 트리멜리트산, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1-[α -메틸- α -(4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α' , α' -비스(4''하이드록시페닐)에틸]벤젠, α , α' , α -트리스(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠, 또는 이사틴 비스(o-크레솔) 등을 사용할 수 있다.
- 119> 상기 산화방지제는 인계 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하며, 그 예로는 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 트리부틸 포스파이트, 트리옥틸 포스파이트, 트리노닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2-클로로에틸)포스파이트, 또는 트리스(2,3-디클로로프로필)포스파이트 등의 트리알킬 포스파이트; 트리사이클로헥실 포스파이트 등의 트리사이클로알킬 포스파이트; 트리페닐 포스파이트, 트리크레실 포스파이트, 트리스(에틸페닐)포스파이트, 트리스(부틸페닐)포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 또는 트리스(하이드록시페닐)포스파이트 등의 트리아릴 포스파이트; 2-에틸헥실 디페닐 포스파이트 등의 모노알킬 디아릴 포스파이트; 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 트리데

실 포스페이트, 트리옥타데실 포스페이트 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 또는 트리스(2,3-디클로로프로필)포스페이트 등의 트리알킬 포스페이트; 트리사이클로헥실 포스페이트 등의 트리사이클로알킬 포스페이트; 또는 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 트리스(노닐페닐)포스페이트, 또는 2-에틸페닐 디페닐 포스페이트 등의 트리아릴 포스페이트 등이 있다.

<120> 본 발명의 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서 에스테르 교환반응은 상기 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 중합 촉매인 질소 함유 유기 염기성 화합물의 존재 하에서 실시하며, 이때 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등의 첨가제를 추가로 첨가할 수 있다.

<121> 상기 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등은 분말, 액체, 기체 등의 상태로 첨가할 수 있으며, 이들은 수득되는 폴리카보네이트 수지의 품질을 향상시키는 작용을 한다.

<122> 상기 에스테르 교환반응시 반응온도는 특별한 제한이 없으나, 100 내지 330 °C의 온도에서 실시되는 것이 좋고, 바람직하게는 180 내지 300 °C의 온도에서 실시되는 것이며, 더욱 바람직하게는 반응의 진행에 따라 점차적으로 180 내지 300 °C까지 상승시키는 것이 좋다. 상기 반응온도가 100 °C 미만일 경우에는 에스테르 교환반응의 속도를 낮출 수 있으며, 330 °C를 초과할 경우에는 부반응 또는 생성된 폴리카보네이트 수지를 착색시킬 수 있다는 문제점이 있다.

<123> 상기 에스테르 교환반응시 반응압력은 특별한 제한이 없으며, 사용된 단량체의 증기압, 및 반응온도에 따라 조절할 수 있으나, 통상 반응 초기에는 1 내지 10 기압의 대기압(상압)이 되는 가압상태가 되도록 하고, 반응 후기에는 감압상태가 되도록 하여 최종적으로 0.1 내지 100 mbar가 되도록 한다.



<124> 또한 에스테르 교환반응시 반응시간은 목표의 분자량이 될 때까지 수행할 수 있으며, 통상 0.2 내지 10 시간 동안 실시한다.

<125> 상기 에스테르 교환반응은 통상 불활성 용매의 부재하에 수행되지만, 필요에 따라 수득된 폴리카보네이트 수지의 1 내지 150 중량%의 불활성 용매의 존재하에 수행할 수도 있다. 상기 불활성 용매로는 디페닐 에테르, 할로젠화 디페닐 에테르, 벤조페논, 폴리페닐렌 에테르, 디클로로벤젠, 메틸나프탈렌 등의 방향족 화합물; 또는 트리사이클로(5,2,10)데칸, 사이클로옥탄, 사이클로데칸 등의 사이클로알칸 등을 사용할 수 있다.

<126> 또한 필요에 따라 불활성 기체 분위기하에 수행할 수도 있으며, 상기 불활성 기체로는 아르곤, 이산화탄소, 일산화이질소, 질소 등의 기체; 클로로플루오로 탄화수소, 에탄 또는 프로판과 같은 알칸, 또는 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 알켄 등이 있다.

<127> 상기와 같은 조건에서 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 사용된 탄산 디에스테르에 상응하는 페놀류, 알콜류, 또는 이들의 에스테르류; 및 불활성 용매가 반응기로부터 탈리된다. 이러한 탈리물은 분리, 정제, 및 재생될 수 있다. 상기 에스테르 교환반응은 임의의 장치를 사용하여 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 이때 에스테르 교환반응의 반응 장치는 통상적인 교반 기능을 갖는 것이면 사용가능하며, 반응후기에서 점도가 상승하여 고점도형의 교반기능을 가지는 것이 좋다. 또한 반응기의 바람직한 유형은 용기형, 또는 압출기형이다.

<128> 또한 본 발명은 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물 단독, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물을 포함하는 중합 촉매 하에서 에스테르 교환반응으로 예비중합하여 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조한 후, 상기 폴리



카보네이트 프리폴리머를 고상중합하여 제조되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법을 제공한다(제2방법).

- <129> 상기 에스테르 교환반응으로 예비중합하여 제조되는 폴리카보네이트 프리폴리머는 질소 함유 유기 염기성 화합물 단독, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물을 포함하는 중합 촉매 하에서 출발 원료물질로 디하이드록시 화합물 및 탄산 디에스테르를 사용하고, 여기에 필요에 따라 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등의 첨가제를 혼합한 후, 가열처리하여 탄산 디에스테르에 상응하는 모노하이드록시 화합물 등을 탈리시키는 에스테르 교환반응으로 제조할 수 있다.
- <130> 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물, 출발 원료물질, 말단정지제, 분지제, 및 산화방지제는 상기 제1방법에서 기재한 바와 같이 동일한 종류의 화합물을 사용할 수 있다.
- <131> 상기 질소 함유 유기 염기성 화합물은 출발 원료물질로 사용되는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-2} 내지 10^{-8} mol로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10^{-3} 내지 10^{-7} mol로 포함되는 것이다. 상기 함량이 10^{-8} mol 미만일 경우에는 반응 초기에 촉매 활성을 충분히 발휘할 수 없으며, 10^{-2} mol을 초과할 경우에는 비용이 증가하여 비경제적이라는 문제점이 있다.
- <132> 상기 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물과 탄산 디에스테르의 사용 비율은 반응 조건에 의해 변할 수 있으나, 탄산 디에스테르는 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 0.9 내지 2.5 mol로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.98 내지 1.5 mol로 포함되는 것이다.



<133> 예비중합시 반응온도는 원료 또는 촉매의 종류, 함량, 그 밖의 조건 등에 따라 다를 수 있으나, 특히 50 내지 350 °C의 온도에서 실시하는 것이 좋으며, 바람직하게는 100 내지 320 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 300 °C, 가장 바람직하게는 150 내지 280 °C의 온도에서 실시하는 것이다. 상기 반응온도가 50 °C 미만일 경우에는 에스테르 교환반응이 충분히 진행되지 않으며, 350 °C를 초과할 경우에는 출발 원료물질인 탄산 디에스테르가 부생하는 모노하이드록시 화합물과 함께 에스테르 교환반응계로부터 증류 제거된다는 문제점이 있다. 또한 반응시간은 바람직하게는 통상 1 분 내지 100 시간 동안 실시하는 것이 좋으며, 바람직하게는 2 분 내지 10 시간 동안 실시하는 것이 좋다.

<134> 또한 예비중합시 반응압력은 0.1 mbar 내지 100 mbar에서 실시하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 mbar 내지 10 mbar에서 실시하는 것이다. 상기 반응압력이 0.1 mbar 미만일 경우에는 출발 원료물질인 탄산 디에스테르가 증류 제거되어 에스테르 교환반응계 내의 조성이 변화하게 되어 바람직하지 않으며, 100 mbar를 초과할 경우에는 부생하는 모노하이드록시 화합물이 증류 제거되지 않아 반응의 진행을 방해할 수 있다는 문제점이 있다.

<135> 특히, 본 발명의 예비중합 단계에서 폴리카보네이트 프리폴리머가 착색되지 않도록 하기 위하여 가능한 한 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 예비중합 반응을 수행하는 것이 바람직하며, 특히 150 내지 280 °C의 반응온도에서 수 분 내지 수 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 방법은 예비중합에서 비교적 낮은 분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하기 위해서 바람직하며, 상기 조건하에 용이하게 필요한 중합도를 갖는 무색 투명한 폴리카보네이트 프리폴리머를 수득할 수 있다.

<136> 상기 예비중합에 있어서 반응의 진행에 따라 탄산 디에스테르에 상응하는 모노하이드록시 화합물이 생성되며, 이러한 부산물을 반응계 밖에서 제거함으로써 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 또한, 효과적인 교반을 수행하면서 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소 등의 불활성 기체 또는 저급 탄화수소 기체를 반응계에 도입시킴으로써 생성된 모노하이드록시 화합물을 상기 기체를 수반하여 제거하는 방법, 감압하에 반응을 수행하는 방법, 또는 두가지 방법을 같이 사용하는 방법 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

<137> 상기와 같은 예비중합 반응은 용융상태로 실시되는 것이 바람직하다. 이때 사용가능한 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 디사이클로벤젠, 테트라하이드로푸란, 디페닐메탄, 또는 디페닐에테르 등의 불활성 용매이며, 통상적으로 용매의 부재하에 용융된 상태로 실시될 수도 있다.

<138> 에스테르 교환반응으로 예비중합하여 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하는 단계에서 사용되는 반응기는 통상의 중합반응기를 사용할 수 있으며, 특히 재킷, 외부 열교환기 등으로 온도가 제어되는 교반기를 장착한 수직 또는 수평 반응기를 사용할 수 있다. 또한 반응공정은 1-수 단계로 구성될 수 있으며, 다수의 반응기가 직렬 또는 병렬로 사용될 수 있다. 상기 반응은 회분식, 연속식, 또는 이들을 병용하는 방법을 사용할 수 있으며, 특히 균일한 폴리카보네이트 프리폴리머를 수득하기 위해서는 연속식이 바람직하다.

<139> 본 발명의 에스테르 교환반응으로 예비중합하여 폴리카보네이트 프리폴리머의 제조 방법에 있어서 반응계 밖에서의 탄산 디에스테르의 증류제거 방지가 중요하다. 따라서 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물과 탄산 디에스테르류를 한 번 또는 여러 번으로 용융시켜 반응기에 공급하거나, 또는 용융된 디하이드록시 화합물에 탄산 디에스테르의



분말을 첨가하여 원료의 용융물을 수득하는 것이 바람직하다. 또한, 미반응된 탄산 디에스테르는 고온, 고진공일수록 증류가 제거되기 쉬우며, 즉 온도 및 압력과 밀접한 관계가 있으므로 반응기의 온도 및 압력조건을 제어하여 모노디하이드록시 화합물의 증류 제거 속도 또는 폴리카보네이트 프리폴리머의 점도로부터 반응진행 정도를 연산하여 이들을 피드백(feedback) 조절하는 것이 바람직하다. 또한 증류제거된 모노하이드록시 화합물의 회수효율을 상승시키기 위하여 반응기와 응축기 사이에 충전지 또는 증류탑을 설치함으로써 탄산 디에스테르류의 증류 제거를 감소시킬 수 있다.

<140> 상기와 같은 방법으로 수득한 폴리카보네이트 프리폴리머의 점도평균분자량(Mv)은 1,000 내지 30,000인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 30,000, 가장 바람직하게는 3,000 내지 20,000인 것이다. 상기 폴리카보네이트 프리폴리머의 점도평균분자량이 1,000 미만일 경우에는 이후 고상중합 단계에서 장시간을 필요로 하며, 융점이 낮아 고체상을 보유하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한 점도평균분자량이 30,000을 초과할 경우에는 폴리카보네이트로의 사용이 불가능하고, 많은 경우 더 높은 분자량으로 추가로 중합반응시킬 필요가 없게 된다.

<141> 또한 폴리카보네이트 프리폴리머의 말단 비율(몰비)은 카보네이트 말단:하이드록실기 말단이 1:4 내지 4:1인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1.1:1인 것이다. 상기 말단비율이 상기 범위에 포함되지 않을 경우 목표하는 최종 분자량에 제한이 있으며, 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 없다는 문제점이 있다.



- <142> 상기와 같이 에스테르 교환반응으로 예비중합된 폴리카보네이트 프리폴리머는 불활성 기체 분위기하, 또는 감압하에서 고체상으로 가열하여 중합시키는 방법(고상중합)하여 폴리카보네이트 수지로 제조한다.
- <143> 고상중합시 사용되는 폴리카보네이트 프리폴리머의 중량평균분자량은 2,000 내지 20,000인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2,500 내지 15,000, 가장 바람직하게는 4,000 내지 12,000인 것이다. 상기 중합평균분자량이 2,000 미만일 경우에는 고상중합시 장시간의 반응시간을 필요로 한다는 문제점이 있다.
- <144> 이때, 경우에 따라 고상중합 실시 전에 폴리카보네이트 프리폴리머를 결정화 처리하는 단계를 추가로 실시할 수 있다. 상기 결정화 처리는 결정화에 의해 폴리카보네이트 프리폴리머의 용점을 상승시키고, 고상중합시 폴리카보네이트 프리폴리머의 용착 등을 일으키지 않도록 하기 위해 실시한다.
- <145> 상기 결정화 처리방법에 있어서 특별한 제한은 없으며, 각종의 방법을 사용하는 것이 가능하지만, 특히 용매처리법 또는 가열결정화법으로 실시하는 것이 바람직하다.
- <146> 상기 용매처리법으로는 폴리카보네이트 프리폴리머를 적당한 용매에 용해시킨 후, 용매를 증발시키고, 폴리카보네이트 프리폴리머에 대한 반응매를 첨가하여 고체의 폴리카보네이트 프리폴리머를 석출시키는 방법, 또는 폴리카보네이트 프리폴리머에 대해 용해력이 작은 액체의 용매 또는 용매 증기에 폴리카보네이트 프리폴리머를 접촉시켜 폴리카보네이트 프리폴리머 중에 용매를 침투시켜 결정화시키는 방법이 있다.
- <147> 이러한 폴리카보네이트 프리폴리머의 용매처리에 사용할 수 있는 바람직한 용매로는 클로로메탄, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로에탄,

디클로로에탄(각종), 트리클로로에탄(각종), 트리클로로에틸렌, 또는 테트라클로로에탄(각종) 등의 지방족 할로젠 탄화수소류; 클로로벤젠, 또는 디클로로벤젠 등의 방향족 수소화 탄화수소; 테트라하이드로푸란, 또는 디옥산 등의 에테르 화합물; 메틸 아세테이트, 또는 에틸 아세테이트 등의 에스테르 화합물; 아세톤, 또는 메틸에틸케톤 등의 케톤화합물; 벤젠, 톨루엔, 또는 크실렌 등의 방향족 탄화수소 등이 있다.

<148> 상기 용매처리에 사용되는 용매의 양은 폴리카보네이트 프리폴리머 또는 용매의 종류, 또는 필요한 결정화도, 처리온도 등에 의해서 상이하지만, 바람직하게는 폴리카보네이트 프리폴리머 중량의 0.05 내지 100 배, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50 배로 사용되는 것이 좋다.

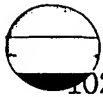
<149> 한편, 가열결정화법은 폴리카보네이트 프리폴리머를 얻고자하는 폴리카보네이트 수지의 유리전이온도 이상에서 폴리카보네이트 프리폴리머가 용융되기 시작하는 온도 미만의 범위까지 가열함으로써 결정화시키는 방법이다. 상기 방법은 폴리카보네이트 프리폴리머를 단순히 가열하여 결정화시킬 수 있는 것으로, 매우 용이하게 실시되는 방법이다.

<150> 이러한 가열결정화를 수행하는 온도 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 는 얻고자하는 폴리카보네이트 수지의 유리전이온도(T_g)로부터 폴리카보네이트 프리폴리머의 용융온도 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 까지의 범위인 것이 바람직하다. 특히, 낮은 온도에서는 폴리카보네이트 프리폴리머의 결정화 속도가 느려지므로 바람직한 가열결정화 온도 $T_c(^{\circ}\text{C})$ 는 하기 수학식 1로 표시되는 범위인 것이 좋다.

<151> [수학식 1]

<152>
$$T_m - 50 \leq T_c \leq T_m$$

- 153> 폴리카보네이트 프리폴리머의 가열 결정화도는 상기 수학식 1의 범위에서 일정한 온도를 유지하면서 실시될 수 있고, 온도를 연속적 또는 불연속적으로 변화시키면서 실시할 수도 있으며, 또한 이들을 혼합한 방법으로 실시할 수도 있다. 상기 온도를 변화시키면서 실시하는 방법으로는 가열결정화의 진행에 따라 일반적으로 폴리카보네이트 프리폴리머의 용융온도가 상승하는데, 이때 상승온도와 동일한 속도로 온도를 상승시키면서 가열결정화시키는 것이 바람직하다.
- <154> 상기와 같이 온도를 변화시키면서 가열결정화하는 방법은 일정한 온도하에서 실시하는 가열결정화법과 비교하여 폴리카보네이트 프리폴리머의 결정화속도가 빠르고, 용융온도를 높일 수 있다는 장점이 있다.
- <155> 또한 가열결정화의 시간은 폴리카보네이트 프리폴리머의 화학조성, 촉매의 유무, 결정화온도, 결정화 방법 등에 의해 상이하지만, 바람직하게는 1 내지 200 시간 동안 실시되는 것이 좋다.
- <156> 상기와 같이 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물 단독, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물을 포함하는 중합 촉매 하에서 에스테르 교환반응으로 예비중합하여 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조한 후, 이를 가열결정화한 폴리카보네이트 프리폴리머는 고상중합하여 폴리카보네이트 수지로 제조한다.
- <157> 고상중합에 있어 상기 예비중합시 사용된 촉매가 잔존하여 따로 촉매를 첨가할 필요가 없이 중합을 수행할 수 있으며, 고상중합에 따라 생성되는 모노하이드록시 화합물, 또는 탄산 디에스테르는 반응계 밖으로 추출함으로써 반응을 촉진시킬 수 있다. 상기 모노하이드록시 화합물, 또는 탄산 디에스테르를 반응계 밖으로 추출하기 위한 방법으로



는 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소 등의 불활성 기체, 저급 탄화수소 기체 등을 도입시키고, 모노하이드록시 화합물, 또는 탄산 디에스테르를 상기 기체를 수반하여 제거하는 방법, 감압하에 반응을 수행하는 방법, 또는 이들을 병용하는 방법 등이 사용될 수 있다. 또한 동반용의 기체(불활성 기체, 저급 탄화수소 기체)를 도입하는 경우에는 상기 기체를 반응온도 근처의 온도로 미리 가열하는 것이 바람직하다.

<158> 상기 고상중합에 사용되는 폴리카보네이트 프리폴리머의 형태는 특별한 제한이 없으나, 큰 괴상의 폴리카보네이트 프리폴리머는 반응속도를 지연시키고 취급이 곤란하기 때문에 펠렛상, 비드상, 과립상, 분말상 등의 폴리카보네이트 프리폴리머가 바람직하다. 또한 고상의 폴리카보네이트 프리폴리머를 적당한 크기로 파쇄하여 사용하는 것도 좋다. 특히, 상기 예비중합 후 용매처리에 의해 결정화된 폴리카보네이트 프리폴리머는 통상 다공질의 과립상 또는 분말상으로 수득되고, 이러한 다공질의 폴리카보네이트 프리폴리머는 고상중합의 경우에 부생하는 모노하이드록시 화합물 또는 탄산 디에스테르의 추출이 용이하므로 바람직하다.

<159> 또한 상기 고상중합에는 필요에 따라 분말, 액체, 또는 기체 상태의 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등의 첨가제를 추가로 사용할 수 있으며, 이들은 수득되는 폴리카보네이트 수지의 품질을 향상시키는 작용을 한다.

<160> 상기 고상중합시 반응온도 $T_p(^{\circ}\text{C})$ 및 반응시간은 폴리카보네이트 프리폴리머의 종류(화학구조, 분자량 등) 또는 형태, 촉매의 종류 또는 양, 폴리카보네이트 프리폴리머의 결정화도 또는 용융온도 $T_m'(^{\circ}\text{C})$ 에 따라 달라질 수 있다. 또한 얻고자하는 폴리카보네이트 수지의 필요 중합도 또는 그 밖의 반응조건에 따라 달라질 수도 있으나, 바람직하게는 얻고자하는 폴리카보네이트 수지의 유리전이온도(T_g)로부터 폴리카보네이트 프리



폴리머가 용융되지 않고 고상을 유지하는 온도까지의 범위인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 하기 수학적 2로 표시되는 범위인 1 분 내지 100 시간 동안 실시되는 것이 좋으며, 가장 바람직하게는 0.1 내지 50 시간 동안 실시되는 것이 좋다.

<161> [수학적 2]

<162> $T_m' - 50 \leq T_c \leq T_m'$

<163> 상기 온도범위로서 예를 들면 비스페놀 A의 폴리카보네이트 수지를 제조할 경우 150 내지 260 °C에서 고상중합하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 180 내지 230 °C에서 고상중합하는 것이다.

<164> 상기 고상중합시 중합 중 중합체에 균일한 열을 부여하기 위하여, 또는 부생하는 모노하이드록시 화합물 또는 탄산 디에스테르를 추출을 용이하게 하기 위하여 교반 날개에 의한 방법, 반응기 자신이 회전하는 구조의 반응기를 사용하는 방법, 가열 기체에 의해 유동하는 방법 등의 교반방법을 사용하는 것이 좋다.

<165> 상기와 같이 고상중합하여 수득한 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은 6,000 내지 200,000이고, 바람직하게는 10,000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 40,000이다. 상기의 중량평균분자량을 가지는 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 공업용으로 유용하게 사용될 수 있다.

<166> 상기 고상중합에 의해 수득된 폴리카보네이트 수지의 형상은 사용한 폴리카보네이트 프리폴리머의 형상에 따라 달라질 수 있지만, 통상적으로 비드상, 파립상, 분말상 등의 분말이다. 또한 수득된 폴리카보네이트의 결정화도는 통상 폴리카보네이트 프리폴리머의 결정화도보다 높다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 폴리카보네이트 수지는 분말 형태



의 결정성 폴리카보네이트 수지이다. 또한, 고상중합에 의해 소정의 분자량까지 균일화된 분말 형태의 결정성 폴리카보네이트 수지를 냉각시키지 않고, 그대로 압축기 안으로 도입시켜 펠렛화시킬 수도 있으며, 냉각시키지 않고 직접 성형기에 도입시켜 성형할 수도 있다.

<167> 본 발명의 폴리카보네이트 수지를 제조하는데 실시되는 예비중합, 결정화, 및 고상중합시 사용되는 반응 장치는 회분식, 유동식, 또는 이들을 병용하는 방식 등을 사용할 수 있다. 또한 일반적으로 예비중합은 비교적 저분자량의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하고자 하는 것인데 반하여, 본 발명은 에스테르 교환반응에 의한 예비중합은 고온 용융중합에 필요한 고점도 유체용의 고가의 반응장치가 불필요할 뿐만 아니라, 결정화 공정은 폴리카보네이트 프리폴리머를 용 매처리 또는 가열처리하여 결정화시킬 수 있으며, 특별한 어떤 장치도 필요하지 않다. 또한 고상중합에서는 실질적으로 폴리카보네이트 프리폴리머를 가열하고 부생하는 모노하이드록시 화합물 또는 탄산 디에스테르를 제거할 수 있는 임의의 장치로 중합될 수 있다.

<168> 본 발명의 제조방법에 따르면, 질소 함유 유기 염기성 화합물을 단독으로, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물의 중합촉매하에서 폴리카보네이트 수지를 제조하거나, 또는 상기 중합촉매하에서 예비중합하여 수득된 폴리카보네이트 프리폴리머를 고상중합시킴으로써 낮은 온도에서 중합할 수 있고, 반응속도를 향상시킬 수 있으며, 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 효율적으로 제조할 수 있다는 효과가 있다.

<169> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.



<170> [실시예]

<171> 실시예 1

<172> 자석교반기가 내재된 300 mL의 유리반응기에 디하이드록시 화합물로 비스페놀 A(BPA) 85.61 g(0.375 mol), 및 탄산 디에스테르로 디페닐 카보네이트 84.35 g(0.394 mol)을 가하고, 여기에 중합 촉매인 질소 함유 유기 염기성 화합물로 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 2.5×10^{-4} 의 농도로 충전시키고, 이어서 반응기 안의 분위기를 질소로 5 회 치환하였다. 상기 반응으로 생성된 혼합물을 170 °C까지 가열하고, 30 분 동안 질소 분위기에서 반응시켰다. 이어서 혼합물을 220 °C까지 가열하고, 이 온도에서 30 분 동안 진공도를 점차적으로 높여서 10 mbar의 진공까지 도달한 후 90 분 동안 반응시켜 반응을 종료하여 투명한 폴리카보네이트 수지를 수득하였다.

<173> 비교예 1

<174> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 2.5×10^{-4} 의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<175> 비교예 2

<176> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 테트라부틸포스포늄하이드록사이드를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 2.5×10^{-4} 의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<177> 실시예 2



<178> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 1.0×10^{-5} 의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<179> 실시예 3

<180> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 1.0×10^{-6} 의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<181> 실시예 4

<182> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 아세트산 나트륨, 및 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 1.0×10^{-6} , 및 2.5×10^{-4} 의 농도로 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<183> 비교예 3

<184> 상기 실시예 1에서 중합촉매로 아세트산 나트륨을 비스페놀 A 1 mol에 대하여 1.0×10^{-6} 의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<185> 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리카보네이트 수지의 질량평균분자량을 GPC를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<186>

【표 1】

구분	중합축매	농도	질량평균분자량 (Mw)
실시예 1	비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트	2.5×10^{-4}	6,769
비교예 1	테트라메틸암모늄하이드록사이드	2.5×10^{-4}	3,400
비교예 2	테트라부틸포스포늄하이드록사이드	2.5×10^{-4}	6,740
실시예 2	비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트	1.0×10^{-5}	4,655
실시예 3	비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트	1.0×10^{-6}	2,486
실시예 4	아세트산 나트륨 + 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트	1.0×10^{-6} 2.5×10^{-4}	7,557
비교예 3	아세트산 나트륨	1.0×10^{-6}	2,611

<187> 실시예 5

<188> 자석교반기가 내재된 300 mL의 유리반응기에 디하이드록시 화합물로 비스페놀 A(BPA) 85.61 g(0.375 mol), 및 탄산 디에스테르로 디페닐 카보네이트 84.35 g(0.394 mol)을 가하고, 여기에 중합 촉매인 질소 함유 유기 염기성 화합물로 비스(트리페닐포스포라닐리덴)암모늄 아세테이트를 비스페놀 A 1 mol에 대하여 2.5×10^{-4} 의 농도로 충전시키고, 이어서 반응기 안의 분위기를 질소로 5 회 치환하였다. 상기 반응으로 생성된 혼합물을 170 °C까지 가열하고, 30 분 동안 질소 분위기에서 반응시켰다. 이어서 혼합물을 220 °C까지 가열하고, 이 온도에서 30 분 동안 진공도를 점차적으로 높여서 10 mbar의 진공까지 도달한 후 90 분 동안 반응시켰다.

<189> 반응 종료 후, 반응기 안의 압력을 질소를 사용하여 대기압까지 회복시키고, 내용물인 폴리카보네이트 프리폴리머를 추출하여 분쇄하였다. 이때, GPC를 이용하여 측정한 폴리카보네이트 프리폴리머의 질량평균분자량은 6,769 g/mole이었다. 상기 수득한 폴



리카보네이트 프리폴리머를 클로로포름에 용해시키고 메탄올을 첨가하여 분말로 침적시킨 후, 농축건조하고 진공건조시켜 분말상의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하였다.

<190> 10 g의 폴리카보네이트 프리폴리머를 10 mm 직경 × 200 mm 길이의 스테인레스강 파이프에 공급하고, 질소를 200 °C에서 3 L/분의 비율로 통과시켜 고상중합 반응을 시간별로 진행하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<191> 비교예 4

<192> 상기 실시예 5에서 중합촉매로 아세트산 나트륨을 비스페놀 A대비 3.0×10^{-5} 의 농도로 사용하여 질량평균분자량 8,548 g/mol의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<193> 비교예 5

<194> 상기 실시예 5에서 중합촉매로 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 비스페놀 A대비 2.5×10^{-4} 의 농도로 사용하고, 중합반응시간을 4 배로 길게 실시하여 질량평균분자량 9,094 g/mol의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

<195> 비교예 6

<196> 상기 실시예 5에서 중합촉매로 테트라부틸포스포늄하이드록사이드를 비스페놀 A대비 2.5×10^{-4} 의 농도로 사용하여 질량평균분자량 6,740 g/mol의 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고상중합하여 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.



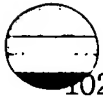
<197> 상기 실시예 5, 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 폴리카보네이트 수지의 질량평균분자량을 고상중합 반응시간(10 시간, 15 시간, 25 시간)에 따라 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<198> 【표 2】

구분	질량평균분자량 (Mw)			
	실시예 5	비교예 4	비교예 5	비교예 6
0 시간	6,769	8,548	9,094	6,740
10 시간	27,831	21,207	24,810	27,017
15 시간	38,894	22,063	29,230	28,162
25 시간	45,867	23,103	31,923	29,000

【발명의 효과】

<199> 본 발명의 방법에 따르면 용융중합 조건에서 안정하고 반응성이 우수하여 고분자량의 폴리카보네이트 수지를 단시간에 효율적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 에스테르 교환반응의 초기부터 말기까지 충분한 촉매 활성을 유지할 뿐만 아니라, 새로운 촉매의 투입 없이 고상중합을 진행시킬 수 있는 효과가 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

폴리카보네이트 수지의 제조방법에 있어서, 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료물질을 질소 함유 유기 염기성 화합물, 또는 질소 함유 유기 염기성 화합물과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물의 촉매 하에서 중합하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

a) 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료

물질을

i) 질소 함유 유기 염기성 화합물; 또는

ii) 1) 질소 함유 유기 염기성 화합물; 및

2) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물

의 혼합물

을 포함하는 중합 촉매 하에서 에스테르 교환반응시키는 단계

를 포함하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

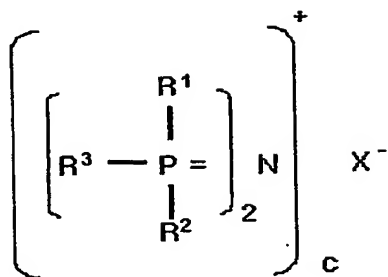
【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 질소 함유 유기 염기성 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄염인

폴리카보네이트 수지의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R¹, R², 및 R³는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 사이클로알킬기, 치환기를 갖거나 갖지 않는 아릴기, 또는 치환기를 갖거나 갖지 않는 아릴알킬기이고, 이때 R¹, R², 및 R³ 중 어느 2 개는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있으며,

X는 할로젠 원자, 하이드록실기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, HCO₃, CO₃, 또는 BR⁴₄(여기서, R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 또는 알릴기 등의 탄화수소임)이고,

c는 X가 CO₃인 경우에는 2이고, X가 CO₃가 아니면 1이다.

【청구항 4】

제2항에 있어서,

상기 질소 함유 유기 염기성 화합물이 상기 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10⁻¹ 내지 10⁻⁶ mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 5】

제2항에 있어서,



상기 질소 함유 유기 염기성 화합물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물의 혼합물이 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-1} 내지 10^{-8} mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 6】

제2항에 있어서,

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물이 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-3} 내지 10^{-8} mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 7】

제2항에 있어서,

상기 탄산 디에스테르/디하이드록시 화합물이 0.9 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 8】

제2항에 있어서,

말단정지제, 분지제, 및 산화방지제로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제가 추가로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 말단정지제가 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 0.05 내지 10 mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.



【청구항 10】

제2항에 있어서,

상기 에스테르 교환반응시 반응온도가 100 내지 330 °C 이며, 반응초기 압력이 1 내지 10 기압이고, 반응후기 압력이 0.1 내지 100 mbar이며, 반응시간이 0.2 내지 10 시간인 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

a) 디하이드록시 화합물, 및 탄산 디에스테르를 함유하는 출발 원료

물질을

i) 질소 함유 유기 염기성 화합물; 또는

ii) 1) 질소 함유 유기 염기성 화합물; 및

2) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 화합물

의 혼합물

을 포함하는 중합 촉매 하에서 에스테르 교환반응으로 예비중합하

여 폴리카보네이트 프리폴리머를 제조하는 단계; 및

b) 상기 a)단계의 폴리카보네이트 프리폴리머를 고상중합하는 단계

를 포함하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 질소 함유 유기 염기성 화합물이 출발 원료물질인 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 10^{-2} 내지 10^{-8} mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 탄산 디에스테르가 디하이드록시 화합물 1 mol에 대하여 0.9 내지 2.5 mol로 포함되는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

【청구항 14】

제11항에 있어서,

상기 예비중합시 반응온도가 50 내지 350 °C이며, 반응압력이 0.1 mbar 내지 100 mbar이며, 반응시간이 1 분 내지 100 시간인 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.